

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number :

**2002-151494**(43)Date of publication of application : **24.05.2002**

(51)Int.Cl.

H01L 21/31  
C23C 16/509  
H01L 21/3065  
H05H 1/46

(21)Application number : **2000-346859**(71)Applicant : **SEKISUI CHEM CO LTD  
CHEMITRONICS CO LTD**(22)Date of filing : **14.11.2000**(72)Inventor : **YARA TAKUYA  
YUASA MOTOKAZU  
HONMA KOJI**

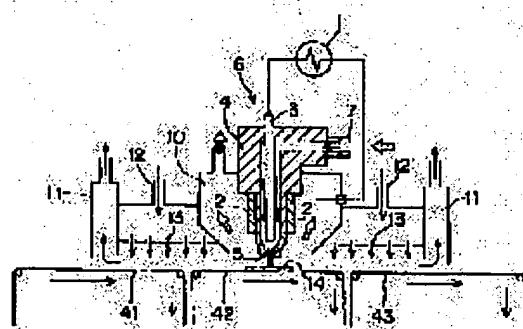
## (54) NORMAL PRESSURE PLASMA PROCESSING METHOD AND DEVICE THEREFOR

### (57)Abstract:

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To provide a processing method and the device for keeping the vicinity of the contact part of plasmas and a body to be processed in the atmosphere of inert gas in a normal plasma processing method.

**SOLUTION:** In this method, a solid dielectric is installed on the opposing surface of at least one of a pair of counter electrodes under a pressure near the atmospheric pressure, the plasma obtained by introducing processing gas between the pair of the counter electrodes and applying an electric field between the electrodes is brought into contact with the body to be processed and the body to be processed is processed.

The vicinity of the contact part of the plasma and the body to be processed is kept in an inert gas atmosphere by a gas atmosphere adjusting mechanism.



### LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2002-151494

(P2002-151494A)

(43)公開日 平成14年5月24日 (2002.5.24)

(51)Int.Cl.<sup>7</sup>

H 01 L 21/31

C 23 C 16/509

H 01 L 21/3065

H 05 H 1/46

識別記号

F I

テマコト(参考)

H 01 L 21/31

C 4 K 0 3 0

C 23 C 16/509

5 F 0 0 4

H 05 H 1/46

M 5 F 0 4 5

H 01 L 21/302

B

審査請求 未請求 請求項の数14 O L (全 10 頁)

(21)出願番号

特願2000-346859(P2000-346859)

(22)出願日

平成12年11月14日 (2000.11.14)

(71)出願人 000002174

積水化学工業株式会社

大阪府大阪市北区西天満2丁目4番4号

(71)出願人 597125863

株式会社ケミトロニクス

東京都東大和市立野2-703

(72)発明者 屋良 阜也

大阪府三島郡島本町百山2-1 積水化学  
工業株式会社内

(74)代理人 100106596

弁理士 河備 健二

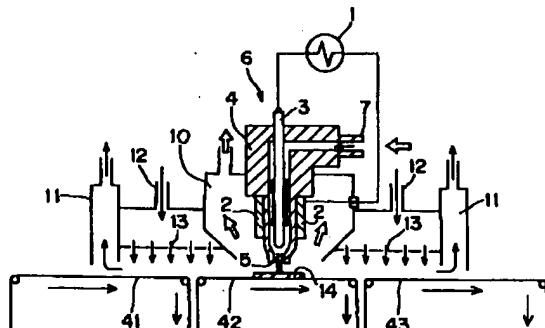
最終頁に続く

(54)【発明の名称】常圧プラズマ処理方法及びその装置

(57)【要約】

【課題】常圧プラズマ処理方法において、プラズマと被処理体との接触部近傍を不活性ガスの雰囲気に保つ処理方法及びその装置の提供。

【解決手段】大気圧近傍の圧力下で、対向する一対の電極の少なくとも一方の対向面に固体誘電体を設置し、当該一対の対向電極間に処理ガスを導入して電極間に電界を印加することにより得られるプラズマを被処理体に接触させて被処理体を処理する方法であって、該プラズマと被処理体との接触部近傍がガス雰囲気調整機構により不活性ガス雰囲気に保たれていることを特徴とする常圧プラズマ処理方法及び装置。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 大気圧近傍の圧力下で、対向する一対の電極の少なくとも一方の対向面に固体誘電体を設置し、当該一対の対向電極間に処理ガスを導入して電極間に電界を印加することにより得られるプラズマを被処理体に接触させて被処理体を処理する方法であって、該プラズマと被処理体との接触部近傍がガス雰囲気調整機構により不活性ガス雰囲気に保たれていることを特徴とする常圧プラズマ処理方法。

【請求項2】 ガス雰囲気調整機構が、ガスカーテン機構によりプラズマと被処理体との接触部近傍が不活性ガス雰囲気に保たれることを特徴とする請求項1に記載の常圧プラズマ処理方法。

【請求項3】 プラズマと被処理体との接触部の周囲にガス排気機構を有し、その周囲にガスカーテン機構を有することにより、プラズマと被処理体との接触部近傍が不活性ガス雰囲気に保たれることを特徴とする請求項1又は2に記載の常圧プラズマ処理方法。

【請求項4】 不活性ガスで満たされた容器内で処理を行うことによりプラズマと被処理体との接触部近傍が不活性ガス雰囲気に保たれることを特徴とする請求項1に記載の常圧プラズマ処理方法。

【請求項5】 容器内に不活性ガスが常時供給されることによりプラズマと被処理体との接触部近傍が不活性ガス雰囲気に保たれることを特徴とする請求項4に記載の常圧プラズマ処理方法。

【請求項6】 不活性ガス雰囲気が、窒素、アルゴン、ヘリウム、ネオン、キセノンからなる群から選ばれるいずれか一種以上のガスの雰囲気であることを特徴とする請求項1～5のいずれか1項に記載の常圧プラズマ処理方法。

【請求項7】 電極間に印加する電界が、パルス状の電界であることを特徴とする請求項1～6のいずれか1項に記載の常圧プラズマ処理方法。

【請求項8】 パルス状の電界が、パルス立ち上がり及び／又は立ち下り時間が $100\mu s$ 以下、電界強度が $0.5 \sim 250 kV/cm$ であることを特徴とする請求項7に記載の常圧プラズマ処理方法。

【請求項9】 パルス状の電界が、周波数が $0.5 \sim 100 kHz$ 、パルス継続時間が $1 \sim 1000\mu s$ であることを特徴とする請求項7又は8のいずれかに記載の常圧プラズマ処理方法。

【請求項10】 常圧プラズマ処理装置において、少なくとも一方の対向面に固体誘電体が設置された一対の対向電極と、当該一対の対向電極間に処理ガスを導入する機構、該電極間に電界を印加する機構、該電界により得られるプラズマを被処理体に接触させる機構、及び該プラズマと被処理体との接触部近傍を不活性ガス雰囲気に保つ機構を備えてなることを特徴とする常圧プラズマ処理装置。

【請求項11】 プラズマと被処理体との接触部近傍を不活性ガス雰囲気に保つ機構が、ガスカーテン機構であることを特徴とする請求項10に記載の常圧プラズマ処理装置。

【請求項12】 プラズマと被処理体との接触部近傍を不活性ガス雰囲気に保つ機構が、プラズマと被処理体との接触部の周囲にガス排気機構を有し、その周囲にガスカーテン機構を配置することにより、プラズマと被処理体との接触部近傍を不活性ガス雰囲気に保つ機構であることを特徴とする請求項10又は11に記載の常圧プラズマ処理装置。

【請求項13】 不活性ガスを満たした容器中に、少なくとも一方の対向面に固体誘電体が設置された一対の対向電極と、当該一対の対向電極間に処理ガスを導入する機構と、該電極間に電界を印加する機構と、該電界により得られるプラズマを被処理体に接触させる機構とを配置することによりプラズマと被処理体との接触部近傍が不活性ガス雰囲気に保たれるようにすることを特徴とする請求項10に記載の常圧プラズマ処理装置。

【請求項14】 容器内に不活性ガスが常時供給されることによりプラズマと被処理体との接触部近傍が不活性ガス雰囲気に保たれるようになされていることを特徴とする請求項13に記載の常圧プラズマ処理装置。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、大気圧近傍の圧力下における常圧プラズマ処理方法において、処理部近傍を不活性ガス雰囲気、特に不活性ガス雰囲気に保つガス雰囲気調整機構を備えた常圧プラズマ処理方法及びその装置に関する。

## 【0002】

【従来の技術】従来から、低圧条件下でグロー放電プラズマを発生させて被処理体の表面改質、又は被処理体上に薄膜形成を行う方法が実用化されている。しかし、これらの低圧条件下における処理は、真空チャンバー、真空排気装置等が必要であり、表面処理装置は高価なものとなり、大面積基板等を処理する際にはほとんど用いられていないかった。このため、大気圧近傍の圧力下で放電プラズマを発生させる方法が提案されてきている。

【0003】これまでの常圧プラズマ処理法としては、ヘリウム雰囲気下で処理を行う方法が特開平2-48626号公報に、アルゴンとアセトン及び／又はヘリウムからなる雰囲気下で処理を行う方法が特開平4-74525号公報に開示されている。しかし、上記方法はいずれも、ヘリウム又はアセトン等の有機化合物を含有するガス雰囲気中でプラズマを発生させるものであり、ガス雰囲気が限定される。さらに、ヘリウムは高価であるため工業的には不利であり、有機化合物を含有させた場合には、有機化合物自身が被処理体と反応する場合が多く、所望する表面改質処理が出来ないことがある。

【0004】また、半導体素子等の製造における膜形成においては、従来の常圧プラズマ法では、処理速度が遅く工業的なプロセスには不利である。さらに、高温での薄膜形成又はドライエッチング処理においては、プラズマと被処理体との接触部近傍のガス雰囲気により、被処理体の酸化、生成した膜の酸化、エッチング部の酸化等が生じる場合があり、良質の半導体素子が得られないという問題があった。これらの問題を解決するために、密閉容器内で一旦真空引きして処理を行うと、低圧下の処理と同じく高速処理や大面積基板等に対応できないのが現状であった。

#### 【0005】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、上記問題に鑑み、高速処理及び大面積処理に対応可能な常圧プラズマ処理方法及びその装置を提供することを目的とする。

#### 【0006】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、上記課題を解決すべく鋭意研究した結果、処理前後の大気圧条件下で安定した放電状態を実現できるプラズマ法とガス雰囲気調整機構を組み合わせることにより、高速処理、大面積処理が可能であり、生成薄膜や切断面の変質を抑えられることを見出し、本発明を完成させた。

【0007】すなわち、本発明の第1の発明は、大気圧近傍の圧力下で、対向する一対の電極の少なくとも一方の対向面に固体誘電体を設置し、当該一対の対向電極間に処理ガスを導入して電極間に電界を印加することにより得られるプラズマを被処理体に接触させて被処理体を処理する方法であって、該プラズマと被処理体との接触部近傍がガス雰囲気調整機構により不活性ガス雰囲気に保たれていることを特徴とする常圧プラズマ処理方法である。

【0008】また、本発明の第2の発明は、ガス雰囲気調整機構がガスカーテン機構により、プラズマと被処理体との接触部近傍が不活性ガス雰囲気に保たれることを特徴とする第1の発明に記載の常圧プラズマ処理方法である。

【0009】また、本発明の第3の発明は、プラズマと被処理体との接触部の周囲にガス排気機構を有し、その周囲にガスカーテン機構を有することにより、プラズマと被処理体との接触部近傍が不活性ガス雰囲気に保たれることを特徴とする第1又は2の発明に記載の常圧プラズマ処理方法である。

【0010】また、本発明の第4の発明は、不活性ガスで満たされた容器中で処理を行うことによりプラズマと被処理体との接触部近傍が不活性ガス雰囲気に保たれることを特徴とする第1の発明に記載の常圧プラズマ処理方法である。

【0011】また、本発明の第5の発明は、容器内に不活性ガスが常時供給されることによりプラズマと被処理体との接触部近傍が不活性ガス雰囲気に保たれることを

特徴とする第4の発明に記載の常圧プラズマ処理方法である。

【0012】また、本発明の第6の発明は、不活性ガス雰囲気が、窒素、アルゴン、ヘリウム、ネオン、キセノンからなる群から選ばれるいずれか一種以上のガスの雰囲気であることを特徴とする第1～5のいずれかの発明に記載の常圧プラズマ処理方法である。

【0013】また、本発明の第7の発明は、電極間に印加する電界が、パルス状の電界であることを特徴とする第1～6のいずれかの発明に記載の常圧プラズマ処理方法である。

【0014】また、本発明の第8の発明は、パルス状の電界が、パルス立ち上がり及び／又は立ち下がり時間が $100\mu s$ 以下、電界強度が $0.5 \sim 250\text{ kV/cm}$ であることを特徴とする第7の発明に記載の常圧プラズマ処理方法である。

【0015】また、本発明の第9の発明は、パルス状の電界が、周波数が $0.5 \sim 100\text{ kHz}$ 、パルス継続時間が $1 \sim 1000\mu s$ であることを特徴とする第7又は8の発明に記載の常圧プラズマ処理方法である。

【0016】また、本発明の第10の発明は、常圧プラズマ処理装置において、少なくとも一方の対向面に固体誘電体が設置された一対の対向電極と、当該一対の対向電極間に処理ガスを導入する機構、該電極間に電界を印加する機構、該電界により得られるプラズマを被処理体に接触させる機構、及び該プラズマと被処理体との接触部近傍を不活性ガス雰囲気に保つ機構を備えてなることを特徴とする常圧プラズマ処理装置である。

【0017】また、本発明の第11の発明は、プラズマと被処理体との接触部近傍を不活性ガス雰囲気に保つ機構が、ガスカーテン機構であることを特徴とする第10の発明に記載の常圧プラズマ処理装置である。

【0018】また、本発明の第12の発明は、プラズマと被処理体との接触部近傍を不活性ガス雰囲気に保つ機構が、プラズマと被処理体との接触部の周囲にガス排気機構を有し、その周囲にガスカーテン機構を配置することにより、プラズマと被処理体との接触部近傍を不活性ガス雰囲気に保つ機構であることを特徴とする第10又は11の発明に記載の常圧プラズマ処理装置である。

【0019】また、本発明の第13の発明は、不活性ガスを満たした容器中に、少なくとも一方の対向面に固体誘電体が設置された一対の対向電極と、当該一対の対向電極間に処理ガスを導入する機構と、該電極間に電界を印加する機構と、該電界により得られるプラズマを被処理体に接触させる機構とを配置することによりプラズマと被処理体との接触部近傍が不活性ガス雰囲気に保たれるようすることを特徴とする第10の発明に記載の常圧プラズマ処理装置である。

【0020】また、本発明の第14の発明は、容器内に不活性ガスが常時供給されることによりプラズマと被処

理体との接触部近傍が不活性ガス雰囲気に保たれるようになされていることを特徴とする第13の発明に記載の常圧プラズマ処理装置である。

## 【0021】

【発明の実施の形態】本発明の常圧プラズマ処理方法及び装置は、大気圧近傍の圧力下で、対向する一対の電極の少なくとも一方の対向面に固体誘電体を設置し、当該一対の対向電極間に処理ガスを導入し、当該電極間に電界、好ましくはパルス状の電界を印加することにより、得られる該処理ガスのプラズマを被処理体に接触させる常圧プラズマ処理方法において、プラズマと被処理体とが接触する近傍を不活性ガス雰囲気にすることにより、被処理体及び処理部を酸化雰囲気やその他の汚染雰囲気から保護することにより、得られる被処理物または被処理物上に形成される薄膜等を保護するためのガス雰囲気調整機構を備えた方法及び装置である。以下、本発明を詳細に説明する。

【0022】上記大気圧近傍の圧力下とは、 $1.333 \times 10^4 \sim 10.664 \times 10^4 \text{ Pa}$ の圧力下を指す。中でも、圧力調整が容易で、装置が簡便になる $9.331 \times 10^4 \sim 10.397 \times 10^4 \text{ Pa}$ の範囲が好ましい。

【0023】大気圧近傍の圧力下では、ヘリウム、ケトン等の特定のガス以外は安定してプラズマ放電状態が保持されずに瞬時にアーク放電状態に移行することが知られているが、パルス状の電界を印加することにより、アーク放電に移行する前に放電を止め、再び放電を開始するというサイクルが実現されていると考えられる。

【0024】大気圧近傍の圧力下においては、本発明のパルス状の電界を印加する方法によって、初めて、ヘリウム等のプラズマ放電状態からアーク放電状態に至る時間が長い成分を含有しない雰囲気において、安定して放電プラズマを発生させることが可能となる。

【0025】なお、本発明の方法によれば、プラズマ発生空間中に存在する気体の種類を問わずグロー放電プラズマを発生させることができると公知の低圧条件下におけるプラズマ処理はもちろん、特定のガス雰囲気の大気圧プラズマ処理においても、外気から遮断された密閉容器内で処理を行うことが必須であったが、本発明のグロー放電プラズマ処理方法によれば、開放系、あるいは、気体の自由な流失を防ぐ程度の低気密系での処理が可能となる。

【0026】さらに、大気圧での処理により高密度のプラズマ状態を実現出来るため、連続処理等のプロセスを行う上で大きな意義を有する。上記高密度のプラズマ状態の実現には、本発明が有する2つの作用が関係する。

【0027】第1に、電界強度が $0.5 \sim 250 \text{ kV/cm}$ で、立ち上がり時間が $100 \mu\text{s}$ 以下という、急峻な立ち上がりを有するパルス電界を印加することにより、プラズマ発生空間中に存在する気体分子が、効率よ

く励起する作用である。立ち上がりが遅いパルス電界を印加することは、異なる大きさを有するエネルギーを段階的に投入することに相当し、まず低エネルギーで電離する分子、すなわち、第一イオン化ポテンシャルの小さい分子の励起が優先的に起こり、次に高いエネルギーが投入された際にはすでに電離している分子がより高い準位に励起し、プラズマ発生空間中に存在する分子を効率よく電離することは難しい。これに対して、立ち上がり時間が $100 \mu\text{s}$ 以下であるパルス電界によれば、空間中に存在する分子に一斉にエネルギーを与えることになり、空間中の電離した状態にある分子の絶対数が多く、すなわちプラズマ密度が高いということになる。

【0028】第2に、ヘリウム以外のガス雰囲気のプラズマを安定して得られることにより、ヘリウムより電子を多くもつ分子、すなわちヘリウムより分子量の大きい分子を雰囲気ガスとして選択し、結果として電子密度の高い空間を実現する作用である。一般に電子を多く有する分子の方が電離はしやすい。前述のように、ヘリウムは電離しにくい成分であるが、一旦電離した後はアークに至らず、グロー plasma 状態で存在する時間が長いため、大気圧プラズマにおける雰囲気ガスとして用いられてきた。しかし、放電状態がアークに移行することを防止できるのであれば、電離しやすい、質量数の大きい分子を用いるほうが、空間中の電離した状態にある分子の絶対数を多くすることができ、プラズマ密度を高めることができる。従来技術では、ヘリウムが90%以上存在する雰囲気下以外でのグロー放電プラズマを発生することは不可能であり、唯一、アルゴンとアセトンとからなる雰囲気中で SiN 波により放電を行う技術が特開平4-74525号公報に開示されているが、本発明者らの追試によれば、実用レベルで安定かつ高速の処理を行えるものではない。また、雰囲気中にアセトンを含有するため、親水化目的以外の処理は不利である。

【0029】上述のように、本発明は、ヘリウムより多数の電子を有する分子が過剰に存在する雰囲気、具体的には分子量10以上の化合物を10体積%以上含有する雰囲気下において、はじめて安定したグロー放電を可能にし、これによって表面処理に有利な、高密度プラズマ状態を実現するものである。

【0030】本発明で用いる処理ガスとしては、電界、好ましくはパルス電界を印加することによってプラズマを発生するガスであれば、特に限定されず、処理目的により種々のガスを使用できる。

【0031】薄膜の原料としての原料ガスとして、例えば、SiH<sub>4</sub>、Si<sub>2</sub>H<sub>6</sub>、SiCl<sub>4</sub>、SiH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>、Si(CH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>等のシラン含有ガスからアモルファシリコン膜、ポリシリコン膜、また上記シラン含有ガスと無水アンモニア、窒素ガス等の窒素含有ガスから、SiN 膜が形成される。

【0032】また、SiH<sub>4</sub>、Si<sub>2</sub>H<sub>6</sub>、テトラエト

キシシラン等のシラン含有ガスと酸素ガスから  $\text{SiO}_2$  等の酸化膜が得られる。

【0033】また、 $\text{Al}(\text{CH}_3)_3$ 、 $\text{In}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ 、 $\text{MoCl}_6$ 、 $\text{WF}_6$ 、 $\text{Cu}(\text{HFAC})_2$ 、 $\text{TiCl}_6$  等又は  $\text{SiH}_4$  等のシランガスの混合ガスから、 $\text{Al}$ 、 $\text{In}$ 、 $\text{Mo}$ 、 $\text{W}$ 、 $\text{Cu}$  等の金属薄膜、 $\text{TiSi}_2$ 、 $\text{WSi}_2$  等の金属シリサイド薄膜を形成することができる。

【0034】また、 $\text{In}(\text{OOC}-\text{C}_3\text{H}_7)_3$ 、 $\text{Zn}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$ 、 $\text{In}(\text{CH}_3)_3$ 、 $\text{Zn}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$  等より  $\text{In}_2\text{O}_3 + \text{Sn}$ 、 $\text{SnO}_2 + \text{Sb}$ 、 $\text{ZnO} + \text{Al}$  等の透明導電膜が形成される。

【0035】また、 $\text{B}_2\text{H}_6$ 、 $\text{BCl}_3$  と  $\text{NH}_3$  ガス等から BN 膜、 $\text{SiF}_4$  ガスと酸素ガス等から  $\text{SiOF}$  膜、 $\text{HSi}(\text{OR})_3$ 、 $\text{CH}_3\text{Si}(\text{OR})_3$ 、 $(\text{CH}_3)_2\text{Si}(\text{OR})_2$  等からポリマー膜等が形成される。

【0036】また、 $\text{Ta}(\text{OC}_2\text{H}_5)_5$ 、 $\text{Y}(\text{OOC}-\text{C}_3\text{H}_7)_3$ 、 $\text{Y}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ 、 $\text{Hf}(\text{OOC}-\text{C}_3\text{H}_7)_4$ 、 $\text{Zn}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$  等から  $\text{Ta}_2\text{O}_5$ 、 $\text{Y}_2\text{O}_3$ 、 $\text{HfO}_2$ 、 $\text{ZnO}_2$  等の酸化膜等が形成される。

【0037】さらに、 $\text{CF}_4$ 、 $\text{C}_2\text{F}_6$ 、 $\text{CF}_3\text{CFCF}_2$ 、 $\text{C}_4\text{F}_8$  等のフッ素含有化合物ガス、 $\text{O}_2$ 、 $\text{O}_3$ 、 $\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{CH}_3\text{OH}$ 、 $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$  等の酸素含有化合物ガス、 $\text{N}_2$ 、 $\text{NH}_3$  等の窒素含有化合物ガス、 $\text{SO}_2$ 、 $\text{SO}_3$  等のイオウ含有化合物ガス、アクリル酸、メタクリルアミド、ポリエチレングリコールジメタクリル酸エステル等の重合性親水モノマーガス等をそれぞれの目的に応じて用いることができる。

【0038】また、ハロゲン系ガスを用いてエッチング処理、ダイシング処理を行ったり、酸素系ガスを用いてレジスト処理や有機物汚染の除去を行ったり、アルゴン、窒素等の不活性ガスによるプラズマで表面クリーニングや表面改質を行うこともできる。

【0039】本発明では、上記原料ガスをそのまま処理ガスとして用いてもよいが、経済性及び安全性等の観点から、原料ガスを希釈ガスによって希釈し、これを処理ガスとして用いることもできる。希釈ガスとしては、ネオン、アルゴン、キセノン等の希ガス、窒素ガス等が挙げられる。これらは単独でも 2 種以上を混合して用いてもよい。従来、大気圧近傍の圧力下においては、ヘリウムの存在下の処理が行われてきたが、本発明の電界、好ましくはバ尔斯状の電界を印加する方法によれば、上述のように、ヘリウムに比較して安価なアルゴン、窒素ガス中において安定した処理が可能である。

【0040】従来、大気圧近傍の圧力下においては、ヘリウムが大過剰に存在する雰囲気下で処理が行われてきたが、本発明の方法によれば、ヘリウムに比較して安価なアルゴン、窒素等の気体中における安定した処理が可能であり、さらに、これらの分子量の大きい、電子をよ

り多く有するガスの存在下で処理を行うことにより、高密度プラズマ状態を実現し、処理速度を上げることが出来るため、工業上大きな優位性を有する。

【0041】上記電極としては、例えば、銅、アルミニウム等の金属単体、ステンレス、真鍮等の合金、金属間化合物等からなるものが挙げられる。上記対向電極は、電界集中によるアーク放電の発生を避けるために、対向電極間の距離が略一定となる構造であることが好ましい。この条件を満たす電極構造としては、例えば、平行平板型、円筒対向平板型、球対向平板型、双曲面対向平板型、同軸円筒型構造等が挙げられる。

【0042】また、略一定構造以外では、円筒対向円筒型で円筒曲率の大きなものもアーク放電の原因となる電界集中の度合いが小さいので対向電極として用いることができる。曲率は少なくとも半径 20 mm 以上が好ましい。固体誘電体の誘電率にもよるが、それ以下の曲率では、電界集中によるアーク放電が集中しやすい。それぞれの曲率がこれ以上であれば、対向する電極の曲率が異なっても良い。曲率は大きいほど近似的に平板に近づくため、より安定した放電が得られるので、より好ましくは半径 40 mm 以上である。

【0043】さらに、プラズマを発生させる電極は、一对のうち少なくとも一方に固体誘電体が配置されていれば良く、一对の電極は、短絡に至らない適切な距離をあけた状態で対向してもよく、直交してもよい。

【0044】上記固体誘電体は、電極の対向面の一方又は双方に設置される。この際、固体誘電体と設置される側の電極が密着し、かつ、接する電極の対向面を完全に覆うようにすることが好ましい。固体誘電体によって覆われずに電極同士が直接対向する部位があると、そこからアーク放電が生じやすいためである。

【0045】上記固体誘電体の形状は、シート状でもフィルム状でもよく、厚みが 0.1 ~ 4 mm であることが好ましい。厚すぎると放電プラズマを発生するのに高電圧を要することがあり、薄すぎると電圧印加時に絶縁破壊が起こり、アーク放電が発生することがある。また、固体誘電体の形状として、容器型のものも用いることができる。

【0046】固体誘電体の材質としては、例えば、ポリテトラフルオロエチレン、ポリエチレンテレフタレート等のプラスチック、ガラス、二酸化珪素、酸化アルミニウム、二酸化ジルコニウム、二酸化チタン等の金属酸化物、チタン酸バリウム等の複酸化物、及びこれらの複層化したもの等が挙げられる。

【0047】特に、固体誘電体は、比誘電率が 2 以上 (25°C 環境下、以下同じ) であることが好ましい。比誘電率が 2 以上の誘電体の具体例としては、ポリテトラフルオロエチレン、ガラス、金属酸化膜等を挙げることができる。さらに高密度の放電プラズマを安定して発生させるためには、比誘電率が 10 以上の固定誘電体を用

いことが好ましい。比誘電率の上限は特に限定されるものではないが、現実の材料では18, 500程度のものが知られている。比誘電率が10以上の固体誘電体としては、例えば、酸化チタニウム5～50重量%、酸化アルミニウム50～95重量%で混合された金属酸化物皮膜、または、酸化ジルコニウムを含有する金属酸化物皮膜からなり、その被膜の厚みが10～1000μmであるものを用いることが好ましい。

【0048】上記電極間の距離は、固体誘電体の厚さ、印加電圧の大きさ、プラズマを利用する目的等を考慮して適宜決定されるが、1～50mmであることが好ましい。1mm未満では、電極間の間隔を置いて設置するのに充分でないことがある。50mmを超えると、均一な放電プラズマを発生させにくい。

【0049】本発明の電界、好ましくはパルス状の電界について説明する。図1にパルス電圧波形の例を示す。波形(a)、(b)はインパルス型、波形(c)はパルス型、波形(d)は変調型の波形である。図1には電圧印加が正負の繰り返しであるものを挙げたが、正又は負のいずれかの極性側に電圧を印加するタイプのパルスを用いてもよい。また、直流が重畠されたパルス電界を印加してもよい。本発明におけるパルス電界の波形は、ここで挙げた波形に限定されず、さらに、パルス波形、立ち上がり時間、周波数の異なるパルスを用いて変調を行ってもよい。上記のような変調は高速連続表面処理を行うのに適している。

【0050】上記パルス電界の立ち上がり及び／又は立ち下がり時間は、100μs以下が好ましい。100μsを超えると放電状態がアークに移行しやすくなるので、パルス電界による高密度プラズマ状態を保持にくくなる。また、立ち上がり時間及び立ち下がり時間が短いほどプラズマ発生の際のガスの電離が効率よく行われるが、40ns未満の立ち上がり時間のパルス電界を実現することは、実際には困難である。より好ましくは50ns～5μsである。なお、ここでいう立ち上がり時間とは、電圧変化が連続して正である時間、立ち下がり時間とは、電圧変化が連続して負である時間を指すものとする。

【0051】また、パルス電界の立ち下がり時間も急峻であることが好ましく、立ち上がり時間と同様の100μs以下のタイムスケールであることが好ましい。パルス電界発生技術によっても異なるが、立ち上がり時間と立ち下がり時間が同じ時間に設定できるものが好ましい。

【0052】上記パルス電界の電界強度は、0.5～250kV/cmとなるようにするのが好ましい。電界強度が0.5kV/cm未満であると処理に時間がかかりすぎ、250kV/cmを超えるとアーク放電が発生しやすくなる。

【0053】上記パルス電界の周波数は、0.5～10

0kHzであることが好ましい。0.5kHz未満であるとプラズマ密度が低いため処理に時間がかかりすぎ、100kHzを超えるとアーク放電が発生しやすくなる。より好ましくは、1～100kHzであり、このような高周波数のパルス電界を印加することにより、処理速度を大きく向上させることができる。

【0054】また、上記パルス電界におけるひとつのパルス継続時間は、1～1000μsであることが好ましい。1μs未満であると放電が不安定なものとなり、1000μsを超えるとアーク放電に移行しやすくなる。より好ましくは、3～200μsである。ここで、ひとつのパルス継続時間とは、図1中に例を示してあるが、ON、OFFの繰り返しからなるパルス電界における、ひとつのパルスの連続するON時間を言う。

【0055】本発明の被処理体としては、半導体素子、金属、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリスチレン、ポリカーボネート、ポリエチレンテレフタレート、ポリテトラフルオロエチレン、アクリル樹脂等のプラスチック、ガラス、セラミック等が挙げられる。被処理体の形状としては、板状、フィルム状等のものが挙げられるが、特にこれらに限定されない。本発明の処理方法によれば、様々な形状を有する被処理体の処理に容易に対応することが出来る。

【0056】本発明においては、上記電極間において発生したプラズマを被処理体に接触させる際、積極的な被処理体の加熱、処理前の被処理体表面の酸化防止、処理中の被処理体の温度上昇の防止、処理後の被処理体表面の保護、さらに廃ガスの回収等のため、被処理体の処理部近傍を不活性ガス雰囲気に保ち、そのガスを回収する機構を用いる必要がある。

【0057】したがって、本発明の装置は、上記プラズマを被処理体に接触させる際、プラズマと被処理体との接触部近傍を不活性ガスの雰囲気に保つガス雰囲気調整機構を付加した装置が必要である。ここで、不活性ガスとしては、窒素、アルゴン、ヘリウム、ネオン、キセノン等が挙げられる。また、酸化膜を形成させる等の酸素の影響が少ない処理の場合は乾燥空気を用いてもよい。

【0058】具体的には、対向する電極間で発生したプラズマガス中に被処理体を配置する処理又は対向する電極間で発生したプラズマガスを被処理体に吹き付ける処理を不活性ガスによるガスカーテン機構、不活性ガスで満たされた容器内で行う機構等が挙げられる。

【0059】不活性ガスによるガスカーテン機構としては、プラズマと被処理体との接触部近傍の周囲にガス排気機構を有し、その周囲に不活性ガスによるガスカーテン機構を有することにより、プラズマと被処理体との接触部近傍を不活性ガス雰囲気に保つようにすることができる。

【0060】例えば、図2は、同軸型円筒ノズルを用い、ガスカーテン機構によりプラズマと被処理体との接

11

触部近傍を不活性ガス雰囲気に保つ装置であって、該接触部の周囲にガス排気機構を有し、さらに該ガス排気機構の周囲にはガスカーテン機構を配設した不活性ガスシャワー機能を付加した装置を用いてプラズマを被処理体に吹き付ける装置と被処理体の搬送機構を備えた装置の一例を示す図である。図2において、1は電源、2は外側電極、3は内側電極、4は固体誘電体、5はガス吹き出し口、6は同軸型円筒ノズルを有するノズル体、7は処理ガス導入口、10は内周排気ガス筒、11は外周排気ガス筒、12は不活性ガス導入口、13は不活性ガス吹き出し細孔、14は被処理体、41は搬入ベルト、42は処理部ベルト、43は搬出ベルトをそれぞれ表す。

【0061】処理ガスは、白抜き矢印方向にガス導入口7から筒状の固体誘電体容器内に導入され、筒状固体誘電体容器の外側に配置された電極2と筒状固体誘電体容器内部に配置された内側電極3との間にパルス状電界を印加することによってプラズマガスとして吹き出し口5から吹き出され、内周排気ガス筒10から吸引回収される。一方、被処理体14は、最初は搬入ベルト41により運ばれ、次に処理部ベルト42により搬送されガス吹き出し口からのプラズマガスが吹き付けられ、被処理体14が処理され、次いで搬出ベルト43で運び出されるという3工程の搬送工程を経て搬送される。また、不活性ガスは、不活性ガス導入口12から導入され、下部にある不活性ガス吹き出し細孔13から搬送される被処理体14に向けて吹き出され、ガスカーテンの役割をして被処理体の雰囲気を不活性ガス雰囲気に保つ。不活性ガスは、外周排気ガス筒11から回収される。なお、搬送ベルトは、送りスピードを任意に調整できるものを用いることにより被着膜厚の制御が可能となる。さらに処理部ベルトには加熱機構を有するものが好ましい。なお、上記ガス排気機構は、ノズル周辺のみでなく、他の個所における局所的排気を行っても良い。

【0062】なお、ノズルと排気・不活性ガスシャワー機構に一体化され、処理ベルト42の進行方向や直交方向、高さ方向へ移動する機構をそなえてもよく、この一体化されたノズル構造を掃引することも可能である。

【0063】図3は、平行平板対向型長尺ノズルを用い、ガスカーテン機構によりプラズマと被処理体との接触部近傍を不活性ガス雰囲気に保つ装置であって、該接触部の周囲にガス排気機構を有し、さらに該ガス排気機構の周囲にはガスカーテン機構を配設した不活性ガスシャワー機能を付加した装置を用いてプラズマを被処理体に吹き付ける装置と被処理体の搬送機構を備えた装置の一例を示す図である。1は電源、2は電極、3は電極、4は固体誘電体、5はガス吹き出し口、7は処理ガス導入口、10は内周排気ガス筒、11は外周排気ガス筒、12は不活性ガス導入口、13は不活性ガス吹き出し細孔、14は被処理体、41は搬入ベルト、42は処理部ベルト、43は搬出ベルトをそれぞれ表す。

12

【0064】図3において、例えば、処理ガスは、白抜き矢印方向にガス導入口7から箱状の固体誘電体容器内に導入され、箱状固体誘電体容器の外側に配置された電極2及び3との間にパルス電界を印加することによってプラズマガスとして吹き出し口5から吹き出され、内周排気ガス筒10から吸引回収される。一方、被処理体14は、最初は搬入ベルト41により運ばれ、次に処理部ベルト42により搬送されガス吹き出し口5からのプラズマガスが吹き付けられ、処理され、次いで搬出ベルト43で運び出されるという3工程の搬送工程を経て搬送される。また、不活性ガスは、不活性ガス導入口12から導入され、下部にある不活性ガス吹き出し細孔13から搬送される被処理体14に向けて吹き出され、ガスカーテンの役割をして被処理体の雰囲気を不活性ガス雰囲気に保つ。不活性ガスは、主に外周排気ガス筒11から回収される。なお、搬送ベルトは、送りスピードを任意に調整できるものを用いることにより被着膜厚の制御が可能となる。さらに処理部ベルトには加熱機構を有するものが好ましい。

【0065】なお、上記不活性ガスシャワー機能を果たす装置としては、その底面が図4、図5のようにされているものが好ましい。

【0066】図4は同軸型円筒ノズルを用いる場合の不活性ガスシャワー装置であって、図2のノズル部分の底面に該当する。プラズマガスは、ガス吹き出し口5から吹き出され、被処理体を処理した後、内周排気ガス筒10から排出される。また、不活性ガスは、不活性ガスシャワー領域に存在する吹き出し細孔13から吹き出され、外周排気ガス筒11から排出される。

【0067】図5は垂直平板型長尺ノズルを用いる場合の不活性ガスシャワー装置であって、図3のノズル部分の底面に該当する。プラズマガスは、ガス吹き出し口5から吹き出され、被処理体を処理した後、内周排気ガス筒10から排出される。また、不活性ガスは、不活性ガスシャワー領域に存在する不活性ガス吹き出し細孔13から吹き出され、主に外周排気ガス筒11から排出される。

【0068】本発明において、プラズマと被処理体との接触部近傍が不活性ガス雰囲気に保たれているようにする機構として、不活性ガスで満たされた容器中で処理を行う方法としては、図6に示す装置を挙げることができる。

【0069】図6の装置において、不活性ガスで満たされた容器30中で被処理体の処理を行う。例えば、被処理体の搬送ロボット20を用いるための搬出入室31及びそのためのシャッター32を備えた不活性ガス容器30に、上記のプラズマと被処理体の接触部近傍の主要部を収納した装置を用いるのが好ましい。図6において、不活性ガス容器30には、矢印方向に不活性ガスを常時供給させるだけで良く、気密性は必要なく、真空ポンプ

13

は不要であり、簡単なプロワー型排風機でよく、不活性ガス容器30自体の耐圧性は不要であり、簡単なチャンバーで良い。不活性ガス容器30内に収納した処理装置では、X-Y-Z移動機構を備えたプラズマガスノズル体6に白抜き矢印方向から処理ガスを導入させ、被処理体14に吹き付け、処理を行う。また、排ガスは排気ガス筒10から排氣する。また、被処理体14は、搬送ロボット20により搬出入室31内にあるカセット21から出し入れされる。また、処理された製品はシャッター32を通して出し入れされる。

【0070】特に、不活性ガスで満たされた容器中で処理を行う方法は、ガス置換も早くでき、処理装置も自由に大きくなり、被処理体の大面積化に対応できる。さらに被処理体を予備室等を経ずに搬送でき、連続処理、シート状物の処理等にも容易に対応でき、処理ガスを別に安定して導入できる等の利点を有している。

【0071】本発明のパルス電界を用いた大気圧放電では、全くガス種に依存せず、電極間において直接大気圧下で放電を生じせしめることが可能であり、より単純化された電極構造、放電手順による大気圧プラズマ装置、及び処理手法でかつ高速処理を実現することができる。また、パルス周波数、電圧、電極間隔等のパラメータにより被処理体の処理に関するパラメータも調整できる。

【0072】

【実施例】本発明を実施例に基づいてさらに詳細に説明するが、本発明はこれら実施例のみに限定されるものではない。

### 【0073】実施例1

不活性ガスを満たした容器中でプラズマを基材に接触させる方法を行う図7の装置を用いて基材上に窒化珪素膜の形成を行った。図7の装置において、上部電極2及び下部電極3として、幅300mm×長さ100mm×厚み20mmのSUS304製ステンレス平行平板型電極を用い、固体誘電体4としてアルミナを1mmの厚さに溶射したもの用いた。電極間距離2mmの空間中にポリイミドフィルム14（大きさ：100×100mm、厚み：50μm）を被成膜基材として、繰り出しロール15と巻き取りロール16で搬送するようにした。

【0074】処理ガスとして、テトラメチルシラン0.16%、アンモニア16%をアルゴンガスにより希釈したガスを用い、白抜き矢印方向に供給し、上部電極2、下部電極3の間に図1(a)のパルス波形、パルス立ちあがり速度5μs、電圧10kVのパルス電界を印加し、95Pa下（大気圧下）でポリイミドフィルム上に窒化珪素膜の成膜を行った。また、不活性ガスとして、窒素ガスを容器30内に矢印方向に供給し、不活性ガス雰囲気を保った。処理されたフィルム上に窒化珪素膜の生成を確認した。このときの成膜速度は、0.42μm/secであった。

### 【0075】比較例1

14

図8の装置を用いて、ガス雰囲気調整機構を用いない以外は、実施例1と同様にして基材上に窒化珪素膜の形成を行った。フィルム上に窒化珪素膜の生成を確認したが、XPSにより評価したところ膜表面が酸化されていた。

### 【0076】

【発明の効果】本発明の電界を印加する常圧プラズマ処理方法によれば、大気圧近傍で、処理ガスのプラズマによる被処理体の接触処理を不活性ガス雰囲気下で行うので、処理工程をより効率的なシステムとすることができ、処理の歩留まり向上に寄与できる。また、本発明の方法は、大気圧下での実施が可能があるので、容易にインライン化でき、本発明の方法を用いることにより処理工程全体の高速化が可能となり、大面積基板処理の速度低下を防ぐことができる。

### 【図面の簡単な説明】

【図1】本発明のパルス電界の例を示す電圧波形図である。

【図2】本発明の処理装置の例を示す図である。

【図3】本発明の処理装置の例を示す図である。

【図4】本発明で用いる不活性ガスシャワー機能装置の一例の底面図である。

【図5】本発明で用いる不活性ガスシャワー機能装置の一例の底面図である。

【図6】本発明の処理装置の例を示す図である。

【図7】実施例1で用いた処理装置の例を示す図である。

【図8】比較例1で用いた処理装置の例を示す図である。

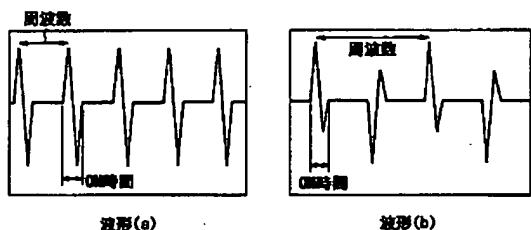
### 【符号の説明】

- 1 電源（高電圧パルス電源）
- 2、3 電極
- 4 固体誘電体
- 5 ガス吹き出し口
- 6 ノズル体
- 7 ガス導入口
- 9 放電空間
- 10、11 排ガス口
- 12 不活性ガス導入口
- 13 不活性ガス噴出細孔
- 14 被処理体
- 15 繰り出しロール
- 16 卷き取りロール
- 20 搬送ロボット
- 21 カセット
- 30 容器
- 31 搬出入室
- 32 シャッター
- 41 搬入ベルト
- 42 処理部ベルト

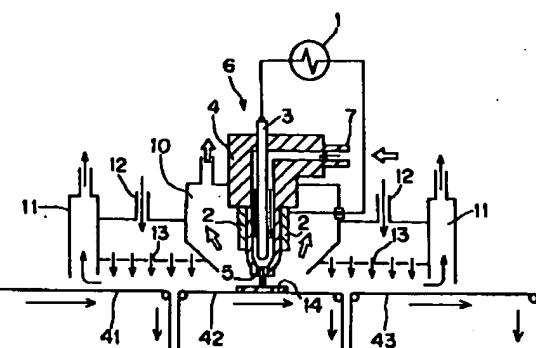
50 42 処理部ベルト

## 43 搬出ベルト

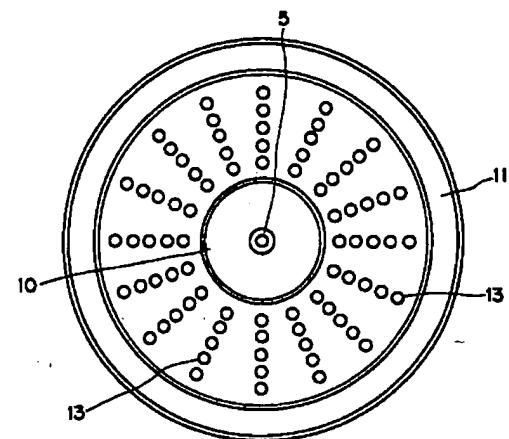
【図1】



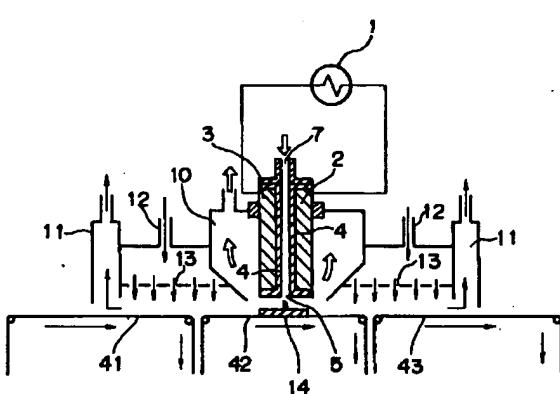
【図2】



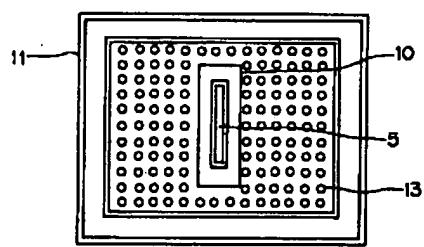
【図4】



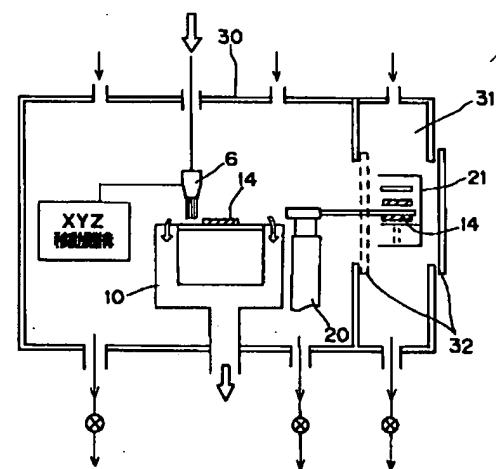
【図3】



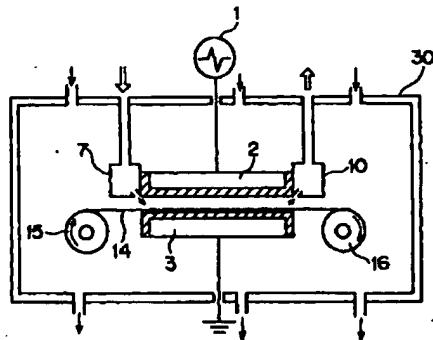
【図5】



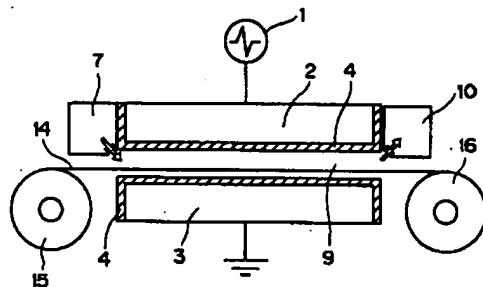
【図6】



【図7】



【図8】



フロントページの続き

(72)発明者 湯浅 基和  
大阪府三島郡島本町百山2-1 積水化学  
工業株式会社内

(72)発明者 本間 孝治  
東京都東大和市立野2-703 株式会社ケ  
ミトロニクス内

Fターム(参考) 4K030 AA06 AA13 AA16 BA40 EA03  
JA11 JA14 JA18 KA30  
5F004 AA14 AA16 BA20 BB11 BB24  
BC06 BD01 CA03 DA00 DA22  
DA23 DA25 DA26 DB01 DB26  
5F045 AA08 AB03 AB04 AB30 AB31  
AB32 AB33 AB40 AC01 AC02  
AC03 AC05 AC08 AC09 AC11  
AC15 AC16 AC17 AE29 BB08  
BB09 DQ16 EF02 EH10 EM01  
EN04

**\* NOTICES \***

JPO and NCIPPI are not responsible for any  
damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.\*\*\*\* shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

---

**CLAIMS**

---

**[Claim(s)]**

[Claim 1] The ordinary-pressure plasma-treatment approach which is an approach of contacting the plasma acquired by installing a solid dielectric in one [ at least ] opposed face of the electrode of the pair which counters, introducing raw gas between the counterelectrodes of the pair concerned, and impressing electric field to inter-electrode under the pressure near the atmospheric pressure on a processed object, and processing a processed object, and is characterized by to be maintained at an inert-gas ambient atmosphere near the contact section of this plasma and a processed object by the gas controlled atmosphere device.

[Claim 2] The ordinary pressure plasma treatment approach according to claim 1 that a gas controlled atmosphere device is characterized by being maintained at an inert gas ambient atmosphere near the contact section of the plasma and a processed object by the gas curtain device.

[Claim 3] The ordinary pressure plasma treatment approach according to claim 1 or 2 characterized by being maintained at an inert gas ambient atmosphere near the contact section of the plasma and a processed object by having a flueing device around the contact section of the plasma and a processed object, and having a gas curtain device to the perimeter.

[Claim 4] The ordinary pressure plasma treatment approach according to claim 1 characterized by being maintained at an inert gas ambient atmosphere near the contact section of the plasma and a processed object by processing in the container filled with inert gas.

[Claim 5] The ordinary pressure plasma treatment approach according to claim 4 characterized by being maintained at an inert gas ambient atmosphere near the contact section of the plasma and a processed object by carrying out the firm gas of the inert gas into a container.

[Claim 6] The ordinary pressure plasma treatment approach given in any 1 term of claims 1-5 characterized by being the ambient atmosphere of any one or more sorts of gas chosen from the group which an inert gas ambient atmosphere becomes from nitrogen, an argon, helium, neon, and a xenon.

[Claim 7] The ordinary pressure plasma treatment approach given in any 1 term of claims 1-6 to which the electric field impressed to inter-electrode are characterized by being pulse-like electric field.

[Claim 8] The ordinary pressure plasma treatment approach according to claim 7 that a pulse standup and/or falling time amount are characterized by pulse-like electric field being [ 100 or less microseconds and field strength ] 0.5 - 250 kV/cm.

[Claim 9] Claim 7 to which a frequency is characterized by pulse-like electric field being [ 0.5-100kHz and pulse length ] 1 - 1000 microseconds, or the ordinary pressure plasma treatment approach given in either of 8.

[Claim 10] Ordinary-pressure plasma-treatment equipment characterized by coming to have the device which introduces raw gas in ordinary pressure plasma treatment equipment between the counterelectrode of a pair with which the solid dielectric was installed in one [ at least ] opposed face, and the counterelectrode of the pair concerned, the device in\_which electric field are impressed to this inter-electrode one, the device in\_which the plasma acquired by this electric field is contacted on a processed object, and the device that maintains at an inert gas ambient atmosphere near the contact section of this

plasma and a processed object.

[Claim 11] Ordinary pressure plasma treatment equipment according to claim 10 with which the device which maintains at an inert gas ambient atmosphere near the contact section of the plasma and a processed object is characterized by being a gas curtain device.

[Claim 12] Ordinary pressure plasma treatment equipment according to claim 10 or 11 characterized by being the device which maintains at an inert gas ambient atmosphere near the contact section of the plasma and a processed object when the device which maintains at an inert gas ambient atmosphere near the contact section of the plasma and a processed object has a flueing device around the contact section of the plasma and a processed object and arranges a gas curtain device to the perimeter.

[Claim 13] The counterelectrode of a pair with which the solid dielectric was installed by one [ at least ] opposed face into the container which filled inert gas, The device which introduces raw gas between the counterelectrodes of the pair concerned, and the device in which electric field are impressed to this inter-electrode one, Ordinary pressure plasma treatment equipment according to claim 10 characterized by being maintained at an inert gas ambient atmosphere near the contact section of the plasma and a processed object by arranging the device in which the plasma acquired by this electric field is contacted on a processed object.

[Claim 14] Ordinary pressure plasma treatment equipment according to claim 13 characterized by being made as [ maintain / by carrying out the firm gas of the inert gas into a container / at an inert gas ambient atmosphere / near the contact section of the plasma and a processed object ].

---

[Translation done.]

**\* NOTICES \***

JPO and NCIPI are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

---

**DETAILED DESCRIPTION**

---

**[Detailed Description of the Invention]****[0001]**

[Field of the Invention] This invention relates to the ordinary pressure plasma treatment approach equipped with the gas controlled atmosphere device which maintains at an inert gas ambient atmosphere, especially an inert gas ambient atmosphere near the processing section, and its equipment in the ordinary pressure plasma treatment approach under the pressure near the atmospheric pressure.

**[0002]**

[Description of the Prior Art] The method of generating the glow discharge plasma under low voltage conditions, and performing thin film formation on the surface treatment of a processed object or a processed object from the former, is put in practical use. However, the processing under these low voltage conditions was hardly used, when it was required, surface treatment equipment became expensive and a vacuum chamber, evacuation equipment, etc. processed a large area substrate etc. For this reason, the method of generating the discharge plasma under the pressure near the atmospheric pressure has been proposed.

[0003] The method of processing under the ambient atmosphere to which the method of processing under a helium ambient atmosphere becomes JP,2-48626,A from an argon, an acetone, and/or helium as an old ordinary pressure plasma treatment method is indicated by JP,4-74525,A. However, each above-mentioned approach generates the plasma in the gas ambient atmosphere containing organic compounds, such as helium or an acetone, and a gas ambient atmosphere is limited. Furthermore, since helium is expensive, it is industrially disadvantageous, when an organic compound is made to contain, the organic compound itself reacts with a processed object in many cases, and surface treatment processing for which it asks may not be able to be performed.

[0004] Moreover, in the film formation in manufacture of a semiconductor device etc., it is disadvantageous for the process that processing speed is slow and industrial, by the conventional ordinary pressure plasma method. Furthermore, in the thin film formation or dry etching processing in an elevated temperature, there was a problem that oxidization of a processed object, oxidization of the generated film, oxidization of the etching section, etc. may arise, and a good semiconductor device was not obtained according to the gas ambient atmosphere near the contact section of the plasma and a processed object. In order to solve these problems, when it processed by once carrying out vacuum suction within the well-closed container, the present condition was being able to respond to neither high-speed processing nor a large area substrate as well as the processing under low voltage.

**[0005]**

[Problem(s) to be Solved by the Invention] This invention aims at offering the ordinary pressure plasma treatment approach which can respond to high-speed processing and large area processing, and its equipment in view of the above-mentioned problem.

**[0006]**

[Means for Solving the Problem] this invention persons completed a header and this invention for high-speed processing and large area processing being possible, and deterioration of a generation thin film or

a cutting plane being suppressed by combining the plasma method and the gas controlled atmosphere device which the discharge condition stabilized under the atmospheric pressure conditions before and behind processing is realizable, as a result of inquiring wholeheartedly that the above-mentioned technical problem should be solved.

[0007] Namely, invention of the 1st of this invention installs a solid dielectric in one [ at least ] opposed face of the electrode of the pair which counters under the pressure near the atmospheric pressure. It is the approach of contacting the plasma acquired by introducing raw gas between the counterelectrodes of the pair concerned, and impressing electric field to inter-electrode on a processed object, and processing a processed object. It is the ordinary pressure plasma treatment approach characterized by being maintained at an inert gas ambient atmosphere near the contact section of this plasma and a processed object by the gas controlled atmosphere device.

[0008] Moreover, invention of the 2nd of this invention is the ordinary pressure plasma treatment approach given in the 1st invention to which a gas controlled atmosphere device considers being maintained at an inert gas ambient atmosphere near the contact section of the plasma and a processed object as the description according to a gas curtain device.

[0009] Moreover, invention of the 3rd of this invention is the ordinary pressure plasma treatment approach given in invention of the 1st or 2 characterized by being maintained at an inert gas ambient atmosphere near the contact section of the plasma and a processed object by having a flueing device around the contact section of the plasma and a processed object, and having a gas curtain device to the perimeter.

[0010] Moreover, invention of the 4th of this invention is the ordinary pressure plasma treatment approach given in the 1st invention characterized by being maintained at an inert gas ambient atmosphere near the contact section of the plasma and a processed object by processing in the container filled with inert gas.

[0011] Moreover, invention of the 5th of this invention is the ordinary pressure plasma treatment approach given in the 4th invention characterized by being maintained at an inert gas ambient atmosphere near the contact section of the plasma and a processed object by carrying out the firm gas of the inert gas into a container.

[0012] Moreover, invention of the 6th of this invention is the ordinary pressure plasma treatment approach given in the 1-5th ones which are characterized by being the ambient atmosphere of any one or more sorts of gas chosen from the group which an inert gas ambient atmosphere becomes from nitrogen, an argon, helium, neon, and a xenon of invention.

[0013] Moreover, invention of the 7th of this invention is the ordinary pressure plasma treatment approach given in the 1-6th ones to which the electric field impressed to inter-electrode are characterized by being pulse-like electric field of invention.

[0014] Moreover, the pulse-like electric field of invention of the 8th of this invention are the ordinary pressure plasma treatment approaches given in the 7th invention to which a pulse standup and/or falling time amount are characterized by field strength being 0.5 - 250 kV/cm 100 or less microseconds.

[0015] Moreover, the pulse-like electric field of invention of the 9th of this invention are the ordinary pressure plasma treatment approaches given in invention of the 7th or 8 to which a frequency is characterized by 0.5-100kHz and pulse length being 1 - 1000 microseconds.

[0016] Moreover, the counterelectrode of a pair with which, as for invention of the 10th of this invention, the solid dielectric was installed in one [ at least ] opposed face in ordinary pressure plasma treatment equipment, The device which introduces raw gas between the counterelectrodes of the pair concerned, the device in which electric field are impressed to this inter-electrode ones, It is ordinary pressure plasma treatment equipment characterized by coming to have the device in which the plasma acquired by this electric field is contacted on a processed object, and the device which maintains at an inert gas ambient atmosphere near the contact section of this plasma and a processed object.

[0017] Moreover, invention of the 11th of this invention is ordinary pressure plasma treatment equipment given in the 10th invention to which the device which maintains at an inert gas ambient atmosphere near the contact section of the plasma and a processed object considers that it is a gas curtain

device as the description.

[0018] Moreover, invention of the 12th of this invention is ordinary-pressure plasma-treatment equipment given in invention of the 10th or 11 characterized by being the device which maintains at an inert gas ambient atmosphere near the contact section of the plasma and a processed object, when the device which maintains at an inert gas ambient atmosphere near the contact section of the plasma and a processed object has a flueing device around the contact section of the plasma and a processed object and arranges a gas curtain device to the perimeter.

[0019] Moreover, the counterelectrode of a pair with which the solid dielectric was installed by one [ at least ] opposed face into the container with which invention of the 13th of this invention filled inert gas, The device which introduces raw gas between the counterelectrodes of the pair concerned, and the device in which electric field are impressed to this inter-electrode one, It is ordinary pressure plasma treatment equipment given in the 10th invention characterized by being maintained at an inert gas ambient atmosphere near the contact section of the plasma and a processed object by arranging the device in which the plasma acquired by this electric field is contacted on a processed object.

[0020] Moreover, invention of the 14th of this invention is ordinary pressure plasma treatment equipment given in the 13th invention characterized by being made as [ maintain / at an inert gas ambient atmosphere / near the contact section of the plasma and a processed object ] by carrying out the firm gas of the inert gas into a container.

[0021]

[Embodiment of the Invention] The ordinary pressure plasma treatment approach and equipment of this invention under the pressure near the atmospheric pressure A solid dielectric is installed in one [ at least ] opposed face of the electrode of the pair which counters, and raw gas is introduced between the counterelectrodes of the pair concerned. To inter-electrode [ concerned ] electric field and by impressing pulse-like electric field preferably In the ordinary pressure plasma treatment approach of contacting the plasma of this raw gas obtained on a processed object By making into an inert gas ambient atmosphere near where the plasma and a processed object contact By protecting a processed object and the processing section from an oxidizing atmosphere or other contamination ambient atmospheres, it is an approach and equipment equipped with the gas controlled atmosphere device for protecting the thin film formed on the processed material obtained or a processed material. Hereafter, this invention is explained to a detail.

[0022] The bottom of the pressure near [ above-mentioned ] the atmospheric pressure points out the bottom of the pressure of  $1.333 \times 10^4$  to  $10.664 \times 10^4$ Pa. Especially, pressure regulation is easy and the range of  $9.331 \times 10^4$  to  $10.397 \times 10^4$ Pa where equipment becomes simple is desirable.

[0023] Although shifting to an arc discharge condition in an instant, without being stabilized except specific gas, such as helium and a ketone, and holding a plasma discharge condition is known under the pressure near the atmospheric pressure, before shifting to arc discharge, it is thought by impressing pulse-like electric field that the stop and the cycle of starting discharge again are realized in discharge.

[0024] It becomes possible not to stabilize the time amount which results in an arc discharge condition without the approach of impressing the electric field of the shape of a pulse of this invention to the bottom of the pressure near the atmospheric pressure, in the ambient atmosphere which does not contain a long component from plasma discharge conditions, such as helium, and to generate the discharge plasma.

[0025] In addition, according to the approach of this invention, it is possible to generate the glow discharge plasma regardless of the class of gas which exists all over plasma generating space. Although it was indispensable to have processed also in the atmospheric pressure plasma treatment under a specific gas ambient atmosphere within the well-closed container intercepted from the open air as well as the plasma treatment under well-known low voltage conditions, according to the glow discharge plasma treatment approach of this invention, processing by the open system or the low airtight system of extent which prevents a free gaseous spill is attained.

[0026] Furthermore, since the plasma state of high density is realizable with processing with atmospheric pressure, when performing processes, such as consecutive processing, it has a big meaning.

Two operations which this invention has are related to implementation of the plasma state of the above-mentioned high density.

[0027] It is the operation which the gas molecule which field strength is 0.5 - 250 kV/cm, and exists all over plasma generating space when build up time impresses the pulse electric field of 100 or less microseconds in which it has a steep standup excites [ 1st ] efficiently. When it is equivalent to supplying gradually the energy which has different magnitude, excitation of the molecule first ionized by low energy, i.e., the small molecule of the first ionization potential, takes place preferentially and energy high next is supplied, it is difficult for impressing pulse electric field with a late standup to ionize efficiently the molecule with which the already ionized molecule excites to higher level, and exists all over plasma generating space. On the other hand, according to the pulse electric field whose build up time is 100 or less microseconds, energy will be given to the molecule which exists all over space all at once, and many [ namely, ] absolute numbers of the molecule in the condition of having ionized in space will say that a plasma consistency is high.

[0028] It is the operation which chooses a molecule with many electrons, i.e., a molecule with larger molecular weight than helium, as the 2nd from helium as a controlled atmosphere by stabilizing and acquiring the plasma of gas ambient atmospheres other than helium, and realizes space where electron density is high as a result. The molecule which generally has many electrons tends to carry out ionization. As mentioned above, although it is a component which is hard to ionize, once ionizing helium, it did not result in the arc, but since the time amount which exists by the grotesque-plasma state is long, it has been used as a controlled atmosphere in the atmospheric pressure plasma. However, if it can prevent that a discharge condition shifts to an arc, the way which uses the molecule with the large mass number which is easy to ionize can make [ many ] the absolute number of the molecule in the condition of having ionized in space, and can raise a plasma consistency. Although it is impossible to generate glow discharge plasma other than under [ where 90% or more of helium exists ] an ambient atmosphere and only the technique that discharges by the sin wave in the ambient atmosphere which consists of an argon and an acetone is indicated by JP,4-74525,A with the conventional technique, according to this invention persons' supplementary examination, stability and high-speed processing cannot be performed on practical use level. Moreover, since an acetone is contained in an ambient atmosphere, the processing of those other than the hydrophilization purpose is disadvantageous.

[0029] As mentioned above, this invention makes possible glow discharge stabilized for the first time from helium by the molecule which has many electrons under the ambient atmosphere which exists superfluously, and the ambient atmosphere which specifically contains a with a molecular weight of ten or more compound more than 10 volume %, and realizes the high density plasma state advantageous to surface treatment by this.

[0030] If it is electric field and gas which generates the plasma by impressing pulse electric field preferably as raw gas used by this invention, it is not limited especially but various gas can be used for the processing purpose.

[0031] As material gas as a raw material of a thin film, the amorphous silicon film, the polish recon film and the above-mentioned silane content gas, and nitrogen content gas, such as anhydrous ammonia and nitrogen gas, to the SiN film is formed from the silane content gas of SiH<sub>4</sub>, Si<sub>2</sub>H<sub>6</sub>, SiCl<sub>4</sub>, SiH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, and Si(CH<sub>3</sub>)<sub>4</sub> grade.

[0032] Moreover, the oxide film of SiO<sub>2</sub> grade is obtained from silane content gas and oxygen gas, such as SiH<sub>4</sub>, Si<sub>2</sub>H<sub>6</sub>, and a tetra-ethoxy silane.

[0033] Moreover, the metal silicide thin film of metal thin films, such as aluminum, In, Mo, W, and Cu, TiSi<sub>2</sub>, and WSi<sub>2</sub> grade can be formed from the mixed gas of the silane gas of aluminum (CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>, In (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>, MoCl<sub>6</sub>, WF<sub>6</sub>, Cu (HF<sub>3</sub>Ac)<sub>2</sub>, TiCl<sub>6</sub> grade, or SiH<sub>4</sub> grade.

[0034] Moreover, transparency electric conduction film, such as In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>+Sn, SnO<sub>2</sub>+Sb, and ZnO+aluminum, is formed from In (O<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>)<sub>3</sub>, Zn (OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>, In (CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>, and Zn(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub> grade.

[0035] moreover -- B-2 -- H -- six -- BC<sub>1</sub> -- three -- NH -- three -- gas -- etc. -- from -- BN -- the film -- SiF -- four -- gas -- oxygen gas -- etc. -- from -- SiOF -- the film -- HSi -- ( -- OR -- ) -- three -- CH -- three -- Si -- ( -- OR -- ) -- three -- two (CH<sub>3</sub>) -- Si -- ( -- OR -- ) -- two -- a grade -- from -- a polymer --

the film -- etc. -- forming -- having .

[0036] Moreover, the oxide film of Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, HfO<sub>2</sub>, and ZnO<sub>2</sub> grade etc. is formed from Ta(OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>5</sub>, Y(OiC<sub>3</sub>H<sub>7</sub>)<sub>3</sub>, Y(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>, Hf(OiC<sub>3</sub>H<sub>7</sub>)<sub>4</sub>, and Zn(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub> grade.

[0037] Furthermore, the fluorine content compound gas of CF<sub>4</sub>, C<sub>2</sub>F<sub>6</sub>, CF<sub>3</sub>CFCF<sub>2</sub>, and C<sub>4</sub>F<sub>8</sub> grade, Oxygen content compound gas, such as O<sub>2</sub>, O<sub>3</sub>, H<sub>2</sub>O, CH<sub>3</sub>OH, and C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH, Polymerization nature hydrophilic monomer gas, such as sulfur content compound gas of N<sub>2</sub>, the nitrogen content compound gas of NH<sub>3</sub> grade, SO<sub>2</sub>, and SO<sub>3</sub> grade, an acrylic acid, methacrylamide, and polyethylene-glycol dimethacrylate ester, etc. can be used according to each purpose.

[0038] Moreover, using halogen system gas, etching processing and dicing processing can be performed or surface cleaning and surface treatment can also be performed [ \*\*\*\* / performing removal of resist processing or organic substance contamination ] with the plasma by inert gas, such as an argon and nitrogen, using oxygen system gas.

[0039] In this invention, although the above-mentioned material gas may be used as raw gas as it is, from viewpoints, such as economical efficiency and safety, material gas can be diluted with dilution gas and this can also be used as raw gas. As dilution gas, rare gas, such as neon, an argon, and a xenon, nitrogen gas, etc. are mentioned. These may be independent, or may mix and use two or more sorts.

Although processing under existence of helium has been conventionally performed to the bottom of the pressure near the atmospheric pressure, according to the electric field of this invention, and the method of impressing pulse-like electric field preferably, the processing stabilized in a cheap argon and nitrogen gas as compared with helium is possible as mentioned above.

[0040] Although processing has been conventionally performed under the ambient atmosphere to which helium exists in an overlarge under the pressure near the atmospheric pressure By according to the approach of this invention, comparing with helium and processing under existence of the gas which the stable processing in gases, such as a cheap argon and nitrogen, is possible, and has more electrons with such still larger molecular weight Since the high density plasma state can be realized and processing speed can be gathered, it has a big predominance on industry.

[0041] As the above-mentioned electrode, what consists of alloys, such as metal simple substances, such as copper and aluminum, stainless steel, and brass, an intermetallic compound, etc. is mentioned, for example. In order to avoid generating of the arc discharge by electric-field concentration, as for the above-mentioned counterelectrode, it is desirable that it is the structure where the distance between counterelectrodes serves as abbreviation regularity. As electrode structure of fulfilling this condition, an parallel monotonous mold, a cylinder opposite monotonous mold, a ball opposite monotonous mold, a hyperboloid opposite monotonous mold, coaxial-circles telescopic structure, etc. are mentioned, for example.

[0042] Moreover, except abbreviation fixed structure, since the degree of the electric-field concentration from which what has big cylinder curvature causes arc discharge by cylinder opposite cylindrical is small, it can use as a counterelectrode. The radius of curvature of 20mm or more is desirable at least. Although based also on the dielectric constant of a solid dielectric, in the curvature not more than it, it is easy to concentrate the arc discharge by electric-field concentration. With [ each curvature ] this [ more than ], the curvatures of the electrode which counters may differ. Since the discharge stabilized more is obtained in order to approach monotonously in approximation so that it is large, curvature is 40mm or more in radius more preferably.

[0043] Furthermore, that, as for the electrode made to generate the plasma, the solid dielectric should just be arranged among pairs at least at one side, the electrode of a pair may counter, where a suitable distance which does not result in a short circuit is opened, and it may intersect perpendicularly.

[0044] The above-mentioned solid dielectric is installed in one side or the both sides of an opposed face of an electrode. Under the present circumstances, it is desirable for a solid dielectric and the near electrode installed to stick, and to cover the opposed face of the touching electrode completely. When there is a part where electrodes counter directly, without being covered with a solid dielectric, it is easy to produce arc discharge from there.

[0045] The shape of the shape of a sheet and a film has as the configuration of the above-mentioned

solid dielectric, and it is desirable that thickness is 0.01-4mm. When the high voltage may be taken to generate the discharge plasma if too thick and it is too thin, dielectric breakdown may happen at the time of electrical-potential-difference impression, and arc discharge may occur. Moreover, the thing of a container mold can also be used as a configuration of a solid dielectric.

[0046] As the quality of the material of a solid dielectric, multiple oxides, such as metallic oxides, such as plastics, such as polytetrafluoroethylene and polyethylene terephthalate, glass, a silicon dioxide, an aluminum oxide, a zirconium dioxide, and a titanium dioxide, and barium titanate, these double-stratified things are mentioned, for example.

[0047] As for especially a solid dielectric, it is desirable that specific inductive capacity is two (it is the same the bottom of 25-degree-C environment and the following) or more. Specific inductive capacity can mention polytetrafluoroethylene, glass, a metal oxide film, etc. as an example of two or more dielectrics. In order to be stabilized and to generate the discharge plasma of high density furthermore, specific inductive capacity of things is desirable using ten or more fixed dielectrics. Although especially the upper limit of specific inductive capacity is not limited, about 18,500 thing is known for the actual ingredient. It is desirable for specific inductive capacity to consist of a metal mill scale mixed with 5 - 50 % of the weight of oxidization titanium and 50 - 95 % of the weight of aluminum oxides, for example or a metal mill scale containing a zirconium dioxide as ten or more solid dielectrics, and to use that whose thickness of the coat is 10-1000 micrometers.

[0048] Although the above-mentioned inter-electrode distance is suitably determined in consideration of the purpose using the thickness of a solid dielectric, the magnitude of applied voltage, and the plasma etc., it is desirable that it is 1-50mm. Less than 1mm is not sometimes enough to keep and install inter-electrode spacing. If it exceeds 50mm, it will be hard to generate the uniform discharge plasma.

[0049] the electric field of this invention -- pulse-like electric field are explained preferably. The example of a pulse voltage waveform is shown in drawing 1. Wave (a) and (b) are [ a pulse mold and wave (d) of an impulse mold and wave (c) ] the waves of a modulation mold. Although electrical-potential-difference impression mentioned what is the repeat of positive/negative to drawing 1, the pulse of the type which impresses an electrical potential difference to a forward or negative polarities [ one of ] side may be used. Moreover, the pulse electric field superimposed on the direct current may be impressed. The wave of the pulse electric field in this invention is not limited to the wave mentioned here, but may become irregular further using pulse shape, build up time, and the pulse from which a frequency differs. It is suitable for the above modulations performing high-speed continuation surface treatment.

[0050] The standup and/or falling time amount of the above-mentioned pulse electric field have 100 or less desirable microseconds. If it exceeds 100 microseconds, a discharge condition will become being easy to shift to an arc unstable, and it will be hard coming to hold the high density plasma state by pulse electric field. Moreover, although ionization of the gas in the case of plasma generating is efficiently performed so that build up time and falling time amount are short, it is difficult to realize the pulse electric field of the build up time for less than 40ns in fact. It is 50ns - 5 microseconds more preferably. In addition, as for the time amount whose electrical-potential-difference change is forward continuously, and falling time amount, as for build up time here, electrical-potential-difference change shall point out the time amount which is negative continuously.

[0051] Moreover, the steep thing of the falling time amount of pulse electric field is also desirable, and it is desirable that it is the same time scale for 100 or less microseconds as build up time. Although it changes also with pulse electric-field generating techniques, what falls with build up time and can be set as the time amount with the same time amount is desirable.

[0052] As for the field strength of the above-mentioned pulse electric field, it is desirable to make it become 0.5 - 250 kV/cm. Processing takes time amount too much as field strength is less than 0.5 kV/cm, and if 250 kV/cm is exceeded, it will become easy to generate arc discharge.

[0053] As for the frequency of the above-mentioned pulse electric field, it is desirable that it is 0.5-100kHz. Since the plasma consistency is low, processing takes time amount too much, as it is less than 0.5kHz, and if it exceeds 100kHz, it will become easy to generate arc discharge. More preferably, it is 1-

100kHz and processing speed can be greatly raised by impressing the pulse electric field of such high frequency.

[0054] Moreover, as for one pulse length in the above-mentioned pulse electric field, it is desirable that it is 1 - 1000 microseconds. Discharge becomes being less than 1 microsecond with an unstable thing, and if it exceeds 1000 microseconds, it will become easy to shift to arc discharge. It is 3 - 200 microseconds more preferably. Here, although one pulse length has shown the example in drawing 1, it means ON time amount in the pulse electric field which consist of a repeat of ON and OFF which one pulse follows.

[0055] As a processed object of this invention, plastics, such as a semiconductor device, a metal, polyethylene, polypropylene, polystyrene, a polycarbonate, polyethylene terephthalate, polytetrafluoroethylene, and acrylic resin, glass, a ceramic, etc. are mentioned. As a configuration of a processed object, although things, such as the shape of tabular and a film, are mentioned, it is not limited to especially these. According to the art of this invention, it can respond to processing of a processed object in which it has various configurations, easily.

[0056] In case the plasma generated in the above-mentioned inter-electrode one is contacted on a processed object, in this invention, it is necessary to maintain at an inert gas ambient atmosphere near the processing section of a processed object, and to use further, heating of a positive processed object, antioxidizing of the processed body surface before processing, prevention of the temperature rise of the processed object under processing, protection of the processed body surface after processing, and the device in which the gas is collected, for recovery of waste gas etc.

[0057] Therefore, in case the equipment of this invention contacts the above-mentioned plasma on a processed object, the equipment which added the gas controlled atmosphere device which maintains at the ambient atmosphere of inert gas near the contact section of the plasma and a processed object is required for it. Here, nitrogen, an argon, helium, neon, a xenon, etc. are mentioned as inert gas.

Moreover, dry air may be used when the effect of the oxygen of making an oxide film form etc. is little processing.

[0058] The device in which processing which sprays the plasma gas which occurred in inter-electrode [ which arranges a processed object in the plasma gas which specifically occurred in inter-electrode / which counters / which processes or counters ] on a processed object is performed in the container filled with the gas curtain device by inert gas and inert gas etc. is mentioned.

[0059] It can maintain at an inert gas ambient atmosphere near the contact section of the plasma and a processed object by having a flueing device to the perimeter near the contact section of the plasma and a processed object, and having a gas curtain device by inert gas to the perimeter as a gas curtain device by inert gas.

[0060] For example, drawing 2 is equipment which maintains at an inert-gas ambient atmosphere near the contact section of the plasma and a processed object according to a gas-curtain device using a coaxial-type cylinder nozzle, and is drawing showing an example of the equipment which sprays the plasma on a processed object using the equipment which added the inert-gas shower function which has a flueing device around this contact section, and arranged the gas-curtain device in the perimeter of this flueing device further, and equipment equipped with the conveyance device of a processed object.

drawing 2 -- setting -- 1 -- a power source, the nozzle object with which in a ground electrode and 3 a solid dielectric and 5 have a gas diffuser and, as for 6, an inside electrode and 4 have [ 2 ] a coaxial-type cylinder nozzle, and 7 -- a raw gas inlet and 10 -- an inner circumference exhaust gas cylinder and 11 -- a periphery exhaust gas cylinder and 12 -- in a processed object and 41, a carrying-in belt and 42 express a processing section belt, and 43 expresses [ an inert gas inlet and 13 / inert gas blowdown pore and 14 ] a taking-out belt, respectively.

[0061] Raw gas is introduced in the direction of a void arrow head in a tubed solid dielectric container from a gas inlet 7, by impressing pulse-like electric field between the electrode 2 arranged on the outside of a tubed solid dielectric container, and the inside electrode 3 arranged inside a tubed solid dielectric container, it blows off from a diffuser 5 as plasma gas, and suction recovery is carried out from the inner circumference exhaust gas cylinder 10. On the other hand, the processed object 14 is carried with the

carrying-in belt 41 at first, then, is conveyed with the processing section belt 42, and the plasma gas from a gas diffuser is sprayed, the processed object 14 is processed, and it is conveyed through the conveyance process of three processes of subsequently being carried out by the taking-out belt 43. Moreover, inert gas is introduced from the inert gas inlet 12, blows off towards the processed object 14 conveyed from the inert gas blowdown pore 13 in the lower part, carries out the role of gas curtain, and maintains the ambient atmosphere of a processed object at an inert gas ambient atmosphere. Inert gas is collected from the periphery exhaust gas cylinder 11. In addition, a conveyance belt becomes controllable [ covering thickness ] by using what can adjust delivery speed to arbitration. Furthermore, to a processing section belt, what has a heating device is desirable. In addition, the above-mentioned flueing device may perform the local exhaust air not only in the nozzle circumference but other parts. [0062] In addition, it is also possible to unite with a nozzle, and exhaust air and an inert gas shower device, to offer the device which moves in the travelling direction of the processing belt 42, the rectangular direction, and the height direction, and to carry out the sweep of this unified nozzle structure.

[0063] Drawing 3 is equipment which maintains at an inert-gas ambient atmosphere near the contact section of the plasma and a processed object according to a gas-curtain device using an parallel monotonous opposed type long nozzle, and is drawing showing an example of the equipment which sprays the plasma on a processed object using the equipment which added the inert-gas shower function which has a flueing device around this contact section, and arranged the gas-curtain device in the perimeter of this flueing device further, and equipment equipped with the conveyance device of a processed object. 1 -- a power source and 2 -- an electrode and 3 -- an electrode and 4 -- a solid dielectric and 5 -- a gas diffuser and 7 -- a raw gas inlet and 10 -- an inner circumference exhaust gas cylinder and 11 -- a periphery exhaust gas cylinder and 12 -- in a processed object and 41, a carrying-in belt and 42 express a processing section belt, and 43 expresses [ an inert gas inlet and 13 / inert gas blowdown pore and 14 ] a taking-out belt, respectively.

[0064] In drawing 3, raw gas is introduced in the direction of a void arrow head in a box-like solid dielectric container from a gas inlet 7, by impressing pulse electric field among the electrodes 2 and 3 arranged on the outside of a box-like solid dielectric container, it blows off from a diffuser 5 as plasma gas, and suction recovery is carried out from the inner circumference exhaust gas cylinder 10. On the other hand, the processed object 14 is carried with the carrying-in belt 41 at first, and then is conveyed with the processing section belt 42, and the plasma gas from the gas diffuser 5 is sprayed, and it is processed and is conveyed through the conveyance process of three processes of subsequently being carried out by the taking-out belt 43. Moreover, inert gas is introduced from the inert gas inlet 12, blows off towards the processed object 14 conveyed from the inert gas blowdown pore 13 in the lower part, carries out the role of gas curtain, and maintains the ambient atmosphere of a processed object at an inert gas ambient atmosphere. Inert gas is mainly collected from the periphery exhaust gas cylinder 11. In addition, a conveyance belt becomes controllable [ covering thickness ] by using what can adjust delivery speed to arbitration. To a processing section belt, what has a heating device is still more desirable.

[0065] In addition, as equipment which achieves the above-mentioned inert gas shower function, that by which the base is carried out like drawing 4 and drawing 5 is desirable.

[0066] Drawing 4 is an inert gas shower bath in the case of using a coaxial-type cylinder nozzle, and corresponds to the base of the nozzle part of drawing 2. After plasma gas blows off from the gas diffuser 5 and processes a processed object, it is discharged from the inner circumference exhaust gas cylinder 10. Moreover, inert gas blows off from the blowdown pore 13 which exists in an inert gas shower field, and is discharged from the periphery exhaust gas cylinder 11.

[0067] Drawing 5 is an inert gas shower bath in the case of using a perpendicular monotonous mold long nozzle, and corresponds to the base of the nozzle part of drawing 3. After plasma gas blows off from the gas diffuser 5 and processes a processed object, it is discharged from the inner circumference exhaust gas cylinder 10. Moreover, inert gas blows off from the inert gas blowdown pore 13 which exists in an inert gas shower field, and is mainly discharged from the periphery exhaust gas cylinder 11.

[0068] In this invention, the equipment shown in drawing 6 can be mentioned as an approach of processing in the container filled with inert gas as a device in which it is maintained at the inert gas ambient atmosphere near the contact section of the plasma and a processed object.

[0069] In the equipment of drawing 6, a processed object is processed in the container 30 filled with inert gas. For example, it is desirable to use the equipment which contained the above-mentioned plasma and the principal part near the contact section of a processed object for the inert gas container 30 equipped with the taking-out entrance into a room 31 for using the carrier robot 20 of a processed object and the shutter 32 for it. the firm gas of the inert gas is made to carry out in the direction of an arrow head to the inert gas container 30 in drawing 6 -- sufficient -- airtightness is unnecessary, the vacuum pump is unnecessary, and it is good at an easy blower mold fan, and the pressure resistance of inert gas container 30 the very thing is unnecessary, and good at an easy chamber. In the processor contained in the inert gas container 30, raw gas is made to introduce into the plasma gas-nozzle object 6 equipped with the X-Y-Z migration device from a void arrow head, and it processes by spraying the processed object 14. Moreover, exhaust gas is exhausted from the exhaust gas cylinder 10. Moreover, the processed object 14 is taken in and out of the cassette 21 which is in the taking-out entrance into a room 31 with a carrier robot 20. Moreover, the processed product is taken in and out through a shutter 32.

[0070] The inert gas replacement especially of the method of processing in the container filled with inert gas is also early possible, and it can also enlarge a processor freely and can respond to large area-ization of a processed object. Furthermore a processed object can be conveyed, without passing through a spare room etc., and it can respond to consecutive processing, processing of a sheet-like object, etc. easily, and has the advantage of it being stabilized independently and being able to introduce raw gas.

[0071] In the atmospheric pressure discharge using the pulse electric field of this invention, it is not dependent on a type of gas at all, and it is possible to produce and cheat out of discharge under direct atmospheric pressure in inter-electrode, and it is the atmospheric pressure plasma equipment by the electrode structure and the discharge procedure which were simplified more, and the processing technique, and high-speed processing can be realized. Moreover, parameters, such as a pulse frequency, an electrical potential difference, and an electrode spacing, can also adjust the parameter about processing of a processed object.

[0072]

[Example] Although this invention is further explained to a detail based on an example, this invention is not limited only to these examples.

[0073] The silicon nitride film was formed on the base material using the equipment of drawing 7 which performs the approach of contacting the plasma to a base material in the container which filled example 1 inert gas. In the equipment of drawing 7, what carried out thermal spraying of the alumina to the thickness of 1mm as a solid dielectric 4 was used, using the stainless steel parallel monotonous mold electrode made from SUS304 with a width-of-face [ of 300mm ] x die-length [ of 100mm ] x thickness of 20mm as the up electrode 2 and a lower electrode 3. It rolls round with the delivery roll 15 all over space with an inter-electrode distance of 2mm by using a polyimide film 14 (magnitude:mm [ 100x100 ], thickness:50micrometer) as the base material formed membranes, and was made to convey with a roll 16.

[0074] the gas which diluted ammonia 16% by argon gas tetramethylsilane 0.16% as raw gas -- using -- the direction of a void arrow head -- supplying -- the up electrode 2 and lower inter-electrode one -- pulse electric field with the pulse shape of drawing 1 (a), 5 microseconds [ of pulse standup rates ], and an electrical potential difference of 10kV were impressed between 3, and the silicon nitride film was formed on the polyimide film under 95kPa (under atmospheric pressure). Moreover, as inert gas, nitrogen gas was supplied in the direction of an arrow head in the container 30, and the inert gas ambient atmosphere was maintained. Generation of a silicon nitride film was checked on the processed film. The membrane formation rates at this time were 0.42 micrometer/sec.

[0075] The silicon nitride film was formed on the base material like the example 1 using the equipment of example of comparison 1 drawing 8 except not using a gas controlled atmosphere device. Although generation of a silicon nitride film was checked on the film, when XPS estimated, the film front face had

oxidized.

[0076]

[Effect of the Invention] According to the ordinary pressure plasma treatment approach of impressing the electric field of this invention, since contact processing of the processed object by the plasma of raw gas is performed under an inert gas ambient atmosphere near the atmospheric pressure, down stream processing can be used as a more efficient system, and it can contribute to the improvement in the yield of processing. Moreover, since the operation under atmospheric pressure is possible, the approach of this invention can carry out [ in-line ]-izing easily, by using the approach of this invention, becomes accelerable [ the whole down stream processing ], and can prevent the rate fall of large area substrate processing.

---

[Translation done.]